土壤中鐵鋁氧化物在土壤化學及土壤肥力上之意義及重要性

◎農試所農化系　譚增偉

一、前言

土壤學爲土壤環境科學及農業化學上之重要學門，而土壤學之進步及有關土壤新觀念之產生，與自然學科及新興儀器之發明應用有莫大之關係。土壤爲一不斷變動之複雜有機體，故土壤肥力不能單以容量因子(capacity factor)判定，因植物營養料供給強度(intensity factor)尚隨土壤狀態之變動而變異。早期土壤學家認爲粘粒是土壤中理化性質最活動之部分，屬一種膠狀複合物，無一定之結晶構造，由各種矽、鐵、鋁等氧化混合而成。爾後X光折射法証明土壤之粘粒部分爲結晶性，具一定之空間排列與構造，於是有關粘土礦物結晶性之研究曾盛行一時，而土壤中無定形之氧化物一時反爲忽視。

土壤中之鐵、鋁氧化物由於所帶之陽電荷，可包圍在粘土礦物顆粒表面，形成不規則之薄層，故鐵、鋁氧化物之含量雖不甚高，但對土壤理化性之影響特大。故土壤之理化性不能僅以含量高之粘土礦化的特性加以解釋。

由於台灣地處熱帶及亞熱帶，此種風化環境，凡未經浸水之土壤均受紅壤化作用之影響甚深，形成多量之鐵、鋁氧化物於土壤剖面中，而即使浸水土壤(水田土)亦含相當量之鐵、鋁氧化物，故土壤某些理化性之表現，受土壤中所含粘土礦物性質之影響小，而受鐵、鋁氧化物特性之支配者多。本文旨在說明鐵、鋁氧化物對某些植物必需無機營養素在土壤化學及肥力特性上之影響。此類營養素包括磷、硫、鉬、硼在土壤中形成陰離子、複合離子、或分子形式而存在，其在土壤中之移動、吸著或固定，以及對植物之有效性均受帶陽電荷鐵、鋁氧化物之支配。

二、磷素

磷素爲植物營養三大要素之一，但磷素肥力判定更較氮鉀爲複雜，因影響磷之物理、化學行爲變化之因子頗多，如粘土礦物之理化性質，土壤水分含量，氧化還原狀態，鐵、鋁離子活度等等。如將磷肥施於土壤中，其中所含之磷酸根離子即與土壤中之鐵、鋁、鈣等化合形成各種化合物，不僅溶解度降低因而影響其在土壤中之移動性，並且其對植物之有效性亦減少。在酸性及含鐵、鋁之土壤中，此一反應之生成物主爲鐵、鋁之磷酸鹽類，其所需之鐵或鋁之來源即土壤中

作者：譚助理研究員增偉
聯絡電話：(04)3302301轉408

之交換性鋁，由粘土礦物分解而釋放之溶解性鋁，或土壤中之鐵、鋁氧化物及氫氧化物。事實上，本省許多石灰性土壤，即使含相當多量之$CaCO_3$顆粒存在，磷之行為亦頗受鐵鋁氧化物的影響，尤其是其中較具反應性的鐵，其對磷的影響在土壤中可成為一種優勢。

磷酸根離子在土壤中與鐵、鋁化合之原理，常以低溶性化合物之溶解常數解釋之，此說之主旨，在以溶解常數說明土壤溶液中磷酸根離子之含量，即當水溶性磷化物加入土壤中時，磷酸根離子與鐵、鋁化合形成磷酸鐵或磷酸鋁，此類化合物具有一定之低溶解度，故土壤溶液中磷酸根離子之濃度受此類化合物溶解常數之支配。此一學說之優點在以常用之簡單化學原理以解說磷素在土壤中之反應，但其缺點亦在此，蓋以土壤成分及性質複雜不一，磷酸鐵、鋁之溶解常數實不能解釋土壤中磷酸根離子之濃度。事實上磷酸根離子在土壤中之反應，無論是吸著作用或沉澱作用，均源於同一之化學反應力，其區別在於反應時鐵或鋁存在之形式。水溶性磷酸鹽在土壤中之作用，第一步主為吸著作用，此一作用進行之程度受所有形式鐵、鋁之支配，例如：在土壤中表面活動性之無定形氫氧化鋁及氧化鐵實為磷酸吸著作用之重點，其重要性高於存在於土壤溶液中之鐵或鋁離子所引起之沉澱作用。因此其作用不宜以磷酸鐵、鋁之單純溶解常數說明之。

磷酸根離子在土壤中既為鐵鋁化物所吸著及固定，二者之中以何者之固定力為強，不同土壤常有不同之結果。在浸排水土壤，發現無定形鐵對土壤磷吸著之影響極大。鐵與鋁二元素對土壤磷素吸著或固定之強弱，不能一概而論，蓋此二元素在土壤中之含量及化合形式以及外界因子如水旱田輪作均可引致不同程度之磷素反應。本省土壤除東部火山灰土壤如黑土，可能鋁之影響較大，其它土壤，包括沖積土及紅壤，一般言之，鐵之影響較大。

磷素在土壤中化合形式之轉變受成土作用及土壤性質尤其pH之影響，在此過程中磷化物之有效度及其表面活動性質亦隨而變遷。一般而言，磷肥在土壤中之變化，加用石灰時，磷素主以磷酸鈣形式存在，不加石灰時，以磷酸鋁為主，但土壤中原存在之磷素則主為磷酸鐵。另者加大量磷肥於具有高度固定磷素之土壤，磷素迅即化合形成磷酸鋁及磷酸鐵，在數年之中，磷酸鋁之量逐漸減少，磷酸鐵之量則呈現增加，而可還原性氧化鐵包含之磷素在三至五年間始行形成。磷肥在土壤中之變化，首先磷肥或風化作用形成之磷酸鈣在酸性中沉澱為膠性之磷酸鋁或鐵。此等膠性磷化物，因其微細顆粒，廣大之表面積及無定形之構造，對植物甚屬有效，但隨時間增長逐漸遞變而轉化為結晶性之磷酸鋁及磷酸鐵，其對植物之有效性亦形降低。在土壤中結晶性磷酸鐵之形成較磷酸鋁為速，故磷肥在土壤中初形成磷酸鋁繼而轉變為磷酸鐵。

以往以化學方法測定土壤中有效性之磷素，多利用水、稀酸、稀鹼，或具有緩衝性鹽類之溶液提取土壤中一部分之磷素，將分析結果與植物對磷肥之反應相比較，以評定分析方法之取捨。在嚴密設計下，如能考慮各項影響植物生長之因素，在各類土壤上進行長期之田間試驗，將結果互相參證比較，常能選擇一適當之化學分析方法供實際之應

用。此類方法，主要缺點在不易測定土壤連續釋放磷素之能力，同時在進行化學溶提時，常引致土壤性質之變化，所溶解之磷素不能代表土壤之自然情況。當磷肥與土壤反應時，一部分磷素爲土壤吸著，一部分存在於土壤溶液中，此種分佈受土壤之礦物組成、質地、及過去磷肥施用情形之影響。植物生長時繼續自土壤吸取磷素，土壤應有足量之吸著性磷素以維持土壤溶液中磷素之濃度。一般如欲獲得正常之植物生長，土壤溶液中應含有0.2ppm之磷素，土壤之需磷肥量，即爲維持此一溶液中磷素濃度之量。此一溶液中應維持之磷素濃度在不同土壤及作物時容有改變，根據此一概念，測定土壤之磷肥需要量，一般可獲致滿意之結果。

土壤供給植物磷素之能力受以下三因子之支配：(一)土壤固體所含之磷素，(二)土壤溶液中磷素之濃度，(三)二者間之轉變速度，此外微生物在此平衡作用間亦具有甚大之影響。據此概念可設計一樹脂分析方法以測定土壤中有效性磷素。其法利用陰性樹脂與土壤作用，土壤中有效性磷素即爲樹脂吸取，其量與植物在土壤上生長所吸收之磷素具有極顯著之相關。磷素在土壤中之移動亦爲決定其有效度之因子，如將磷之擴散係數與由樹脂提取之磷素同時考慮，則此共同因子與植物吸收之磷素呈完全之直線相關。

三、硫素

土壤中硫素以有機態者爲主。經微生物之分解作用，有機態硫素轉變爲硫酸鹽，後者爲水溶性及植物所吸收之形態。

硫酸根離子在土壤中隨水分之移動，受土壤性質及成分之影響。其可爲土壤中鐵、鋁氧化物所吸著，且在土壤剖面中之移動因施用石灰及磷肥而加速。一般言之硫酸根離子之土壤化學反應特性爲：

(一)硫酸根離子在富含鐵、鋁氧化物之土壤中移動甚爲緩慢，在其他含鐵、鋁少之土壤中，硫素之移動因水量之增加而加速。施用石灰及磷肥均增加硫素之移動，而以前者效果爲大。

(二)硫在實際土壤中之移動，可以硫酸根離子在溶液中受土壤吸著及釋放之作用(adsorption-desorption)解釋之。凡土壤含鐵、鋁氧化物多者，其所吸著之硫素量亦多，所吸著之硫素與溶液中之硫素成動力平衡，其間之關係亦可以Freundlich吸著方程式表示之。經土壤吸著之硫素大部分可爲水溶提而出，但如以KH_2PO_4溶液(250 ppm P）提取，則大部之硫素可以收回。

(三)土壤吸著硫素之作用受pH之影響甚大，其吸著量因pH之增加而減低，至中性反應時，則吸著力極微。土壤成分中以鐵、鋁氧化物之含量對硫素之吸著作用最爲重要，如將吸著性土壤之鐵或鋁去除，則其對硫素之作用與無吸著性之土壤相似；反之如將鐵或鋁加入無吸著性之土壤，則其對硫酸之吸著量大增，且增加量與加入之鐵或鋁量成正比。氧化鋁對硫酸根離子之吸著力較氧化鐵者大。

(四)粘土礦物中高嶺石對硫素之吸著力較蒙特石爲強。此種差別一部分由於高嶺石常含有鐵、鋁氧化物之夾雜物，另一部分由於蒙特石表面多量之陰電荷對陰性硫酸根離子相拒之故。若將粘土礦物以氫離子或鋁離子飽和，則鋁飽和之粘土礦物較氫飽和

者所吸著之硫素量為高。將粘土礦物以化學處理使鐵或鋁氧化物包圍在顆粘表面，其對硫酸根離子吸著之特性受鐵或鋁氧化物之影響多，而受粘土礦物本身影響較少。

(五)土壤吸著硫素之量受土壤中交換性陽離子及溶液中陽離子與陰離子之影響。含多價交換性陽離子之土壤較含一價者所吸著之硫素為高：即鋁－土壤＞鈣－土壤＞鉀－土壤。交換性陽離子對硫素吸著作用之影響包括二因素：一為陽離子本身之作用，二為陽離子水解時所引起之酸度變化，而以酸度之影響為顯著。陽離子存在於溶液中時，亦有此種趨勢。溶液中之陰離子，凡能與鐵或鋁形成複合物者，均能降低土壤對硫素之吸著作用。

(六)以吸著性之土壤與硫酸鉀，引起硫酸根離子之吸著，繼以水淋洗，近乎當量之鉀離子與硫酸根離子同時釋出，此即所謂之「分子吸著」(molecular adsorption)現象。

(七)以吸著性土壤與硫酸鹽溶液作用，溶液之pH值增高，可以硫酸根離子與土壤礦物表面上存在之氫氧離子相交換而解釋之。

綜上所述，土壤保存硫酸根離子，可用以下之動力所引致：(一)與土壤中鐵、鋁氧化物之構造發生配位作用(coordination)。(二)與土壤中粘土礦物表面及邊緣上之氫氧離子相交換而引起吸著作用。(三)形成低溶性無機硫酸鹽類。(四)「分子吸著」現象。(五)物理性附著。

從測定硫酸根離子在不同土壤中之移動、吸著、及釋放等，其中紅壤與火山灰生成之土壤對硫素之吸著力較沖積土為強，如就一種土壤而言，則底土之吸著力較表土為高。而土壤吸著硫素之能力與吸著磷素者相關，由土壤礦物所吸著之硫素易於流失，而鐵、鋁氧化物所吸著之硫素則不易流失。

為土壤吸著之硫素，移動性減低，但其對植物之有效度是否隨而降低，實為一有與趣之問題。經土壤吸著之硫素可連續為水提取，第一次提取量可佔全量之35-45%；但磷酸鉀（KH_2PO_4, 250ppm P）之提取較為有效，連續三次提取可將所吸著之全量提出。凡此皆顯示經土壤吸著之硫素對植物仍屬有效。土壤溶液中硫素與土壤所吸著之硫素間具有一定之關係，土壤溶液中須維持適量之硫素始可供植物正常生長之需要，此一適量在吸著性之土壤較非吸著性土壤者為低，可見經土壤吸著之硫素仍可供植物之吸收。

四、鉬素

鉬素在土壤中一般以鉬酸根離子($MoO_4^{=}$)之形態分布，在富含鐵、鋁氧化物之土壤，經化合而溶解度減低不易移動。作物在含鐵、鋁氧化物之土壤中生長，常不易吸收足量之鉬素，因而呈現缺鉬徵狀。在實驗室中之研究工作，以土壤或製備之鐵、鋁氧化物對鉬素之吸著作用為主，其目的在探求(一)鉬吸著量之多寡，(二)各種因素之影響，(三)鉬素吸著作用之動力及原理等。

如以氫氧化鋁與鉬酸鹽溶液振盪而達平衡，發現前者在pH4.0-5.5之間可吸著多量之鉬素，此乃由於化學吸引力所致，並經用X光折射法證明鉬酸鋁之形成。比較含水氧化鐵、鋁對鉬素之吸著作用，二者所吸著之鉬數量與溶液之pH及濃度有關，氧化鐵之吸著力較氧化鋁為強。如將水溶性鉬酸鈉加入酸性土壤中，經濕潤保存7-10月後，僅有少

酸性土壤中，經濕潤保存7-10月後，僅有少量之鉬素（低於4%）可爲相當於250mm之雨量所淋失，大部分之鉬素則爲土壤中之鐵、鋁氧化物所吸著而不溶解，且爲氧化物所吸著之鉬素量隨保存時間而增加。土壤中鉬素對植物之有效性與土壤之鐵含量及pH之關係可以方程式：Log Mo（植物體中之鉬）＝a (pH)－b(Fe)＋c表示，式中Fe代表6N沸鹽酸所溶解者，a，b及c係常數。由上式可見在低pH（酸性）及含多量鐵之土壤中，鉬之有效性低，因而植物體內之鉬含量亦少。

就鉬素與氧化鐵（hematite）之物理化學反應而言，氧化鐵對鉬素吸著具有二不同之反應，二者均符合Langmuir吸著方程式。第一反應在10 ppm Mo 平衡濃度之溶液中達到飽和點，不受溫度之影響，鉬素係以單元鉬酸離子之形式爲氧化鐵所吸著。第二階段之吸著作用須較高之鉬酸離子濃度，並爲吸熱反應，鉬酸離子經熱能重合後始爲氧化鐵所吸著。氧化鐵所吸著之鉬素量與其所釋出之OH離子間具有一定之相關，故此一吸著作用亦可稱爲鉬酸離子與氫氧離子間之交換作用，其生成物爲鉬酸鐵或氫氧化鐵與鉬酸離子所形成之複合物。

五、硼素

硼素乃植物必需之微量元素之一，土壤中粘土礦物雖對硼素具有吸著及固定作用，尤以Illite類粘土爲甚，但鐵、鋁氧化物對硼素之作用實不容忽視。其中如磁性氧化鐵（$FeO \cdot Fe_2O_3$）在不同濃度之硼素溶液中可固定17-27%之硼素，乃因硼素可與土壤中鋁、矽等物化合沉澱，或由於氧化物表面之OH離子與硼素形成一種複合物所致。而在一定硼素濃度內，爲土壤吸著之硼素與溶液中所殘餘硼素間之關係可以Langmuir equation表示，並且所吸著之硼素須經連續多次提取始可收回，但在類似情況下，由不含多量鐵、鋁氧化物之土壤所吸著之硼素，一次提取即可將所吸著之硼素全部收回。

一般粘土礦物與土壤物質之硼素吸著作用之特性如下：

(一)粘土礦物之硼素吸著作用，主由於樣品中之鐵、鋁氫氧化物。此類氫氧化物存在於粘土礦物晶體之間，或包圍在顆粒之表面，或爲其中之夾雜物，如將此等鐵、鋁化物先行去除，則其樣品對硼素之吸著量相形減少。

(二)含氫氧離子之鐵、鋁氧化物對硼素之吸著作用受pH之支配，以在鹼性溶液中之吸著量爲大。鋁化物吸著硼素之量遠較鐵化物爲高。如將鐵、鋁之氫氧化物在溶液中長時保溫後，則對硼素之吸著量顯著減低，此乃由於鐵、鋁氧化物經處理後晶體構造發生變化所致。

(三)如將粘土礦物及土壤物質以人工處理使不等量之鐵、鋁化物包圍在顆粘表面，則其吸著硼素之量較未經處理者大增，所增加之量與鐵、鋁之量成正相關。粘土礦物經加鐵或鋁處理後，其吸著硼素之特性全受鐵、鋁氧化物之支配，而受粘土礦物本性之影響較小。